

## 非晶性高分子の溶融接着現象

井町 正樹\*

### Hot-Melt Adhesion of Amorphous Polymer

Masaki IMACHI

(Received Aug. 30, 1993)

In the previous reports<sup>1) 2)</sup>, it was found that the adhesive strength of the joint between polymer/polymer or polymer/metal reached a maximum with bonding near the melting point( $T_m$ ) of the adherend. The term "adherend" means one of the pair of materials having higher melting point.

In this report, amorphous polymer, polystyrene(PS) was employed as an adherend and the adhesiveness between ethylene-vinyl acetate copolymer(EVA) and PS was investigated. The result was obtained that two peaks in the adhesive strength-bonding temperature curve were observed near the second-order transition temperature( $T_g$ ) and the fluidization temperature of the adherend, respectively.

#### 1. 緒 言

種類と融点の異なる二つの材料の組合せ、例えばポリマー／ポリマーあるいはポリマー／低融点金属の組合わせについて、その二材料間の溶融接着特性と接着温度との関係をこれまでに検討している。その結果、被着体側の融点付近で接着すると、接着強度が極大を示す現象を認めている。<sup>1)2)</sup>なお、ここで被着体とは、組み合わせの内で融点の高い方の材料を意味する。これらの実験に用いた被着体は、すべて結晶性で特定の融点  $T_m$  を有するものであった。すなわち上に述べた接着強度が極大を有する現象は、被着体の物理的性質が急激に変化する相変態（一次転移）に起因している。このように、被着体物性の急変が接着性の増大をもたらすものとするならば、もう一つの急激な物性変化である二次転移も接着性に影響を及ぼすことが考えられる。この観点から、まず二次転移と接着性の関係について検討することとした。

他方、接着性に影響を与える相変態が、結晶の融解を意味するものとするれば、結晶を持たない非晶性の被着体では、このような現象が現れないはずである。しかし、非晶性材料においても、ある

---

\* 材料化学科

温度域で固相から溶融（流動化）状態に変わる相変化は存在し、これが接着性に影響することも予測される。

本研究は、非晶性であるポリスチレン（PS）を被着体に用い、その二次転移温度  $T_g$  や流動化温度における エチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）との間の溶融接着現象を明らかにしようとするものである。

## 2. 供試材料および実験方法

実験材料としては エチレン酢酸ビニルコポリマー（東洋曹達：UE 634、酢ビ含有量 26%、密度 0.95、メルトインデックス(MI) 4、融点  $79^{\circ}\text{C}$ ）および ポリスチレン（住友化学：T-4、密度 1.05、MI 10）を用いた。

それぞれのペレット状材料を、ホットプレスを用いて、EVAについては 厚さ0.5mmまたは1mm、PSは1mmまたは2mmのシート状に成形して用いた。

EVA/PSの溶融接着において、(1) 接合界面に対して特に圧力を加えないで自然圧の下で接着し、接着強度をはく離試験によって求める場合と、(2) 加圧下で接着し、接着強度をせん断強度として求める場合について実験を行った。

(1)については、接着容器内に厚さが1mmのPS試料をおき、その上に厚さが0.5mmのEVAを重ね合わせてのせる。接着容器を恒温槽内に入れて加熱を開始すると同時に、接着容器内を真空にする。加熱の途中で融点の低いEVAが先に溶融を始めるので、この時点でアルゴンガスを容器内に挿入する。この操作は接着界面での気泡の発生を防止するためである。試料が所定の温度に到達すると、その温度に保持して界面での接着を進行させ、120分間経過ののち 接着容器を恒温槽から取り出して、容器外部に対して送風して冷却させる。得られた試料については EVAに対して幅25mmの間隔で、被着体であるPSに達する深さまで刃物で切込みを入れたのち、はく離試験に供した。はく離試験は、図1（a）に示すようにEVAの一端をはがして これに粘着テープを接合し、室温中、50mm/minの速さでテープを引張ることで界面接着強度を求めた。

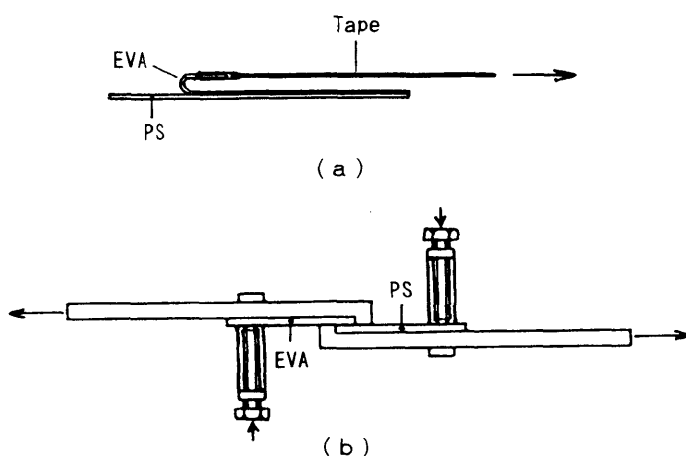


図1 接着強度測定方法

(2)については、図2に示すような接着治具内に厚さが2mmのPS試料をおき、加熱と加圧の際の変形を防ぐよう、厚さが約2mmのスペーサーをPSの周辺に配置した。その上に厚さ2mmのEVAを、PSとの重ね代が5mmとなるようにおき、その周辺をスペーサーで固定した。これらのスペーサーにはアルミ板、テフロン板およびポリエステルフィルムを使用し、また加圧時にEVAとPSの重ね部分に圧力が加わるよう厚さの調整をした。以上のように試料をセットして、上型をはめ合わせてからホットプレスで加熱し、所定の接着温度に達してから、圧力を加えた状態で30分保持したのち、ホットプレスから治具全体を取出し放冷した。得られた試料は幅10mmに切断し、図1(b)に示す治具を用いて、室温にて5mm/minの速さで引張ることにより、接着部のせん断強度を求めた。

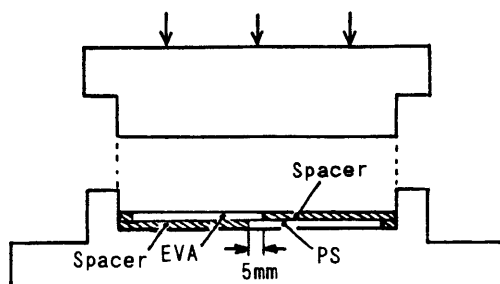


図2 加圧接着方法

### 3. 実験結果および考察

図3は 各温度で接着したときの PSに対するEVAのはく離強度を示している。103°Cから104°C 付近で接着強度が極大を示している。また、120°Cにおいても 極大値に達していることがわかる。

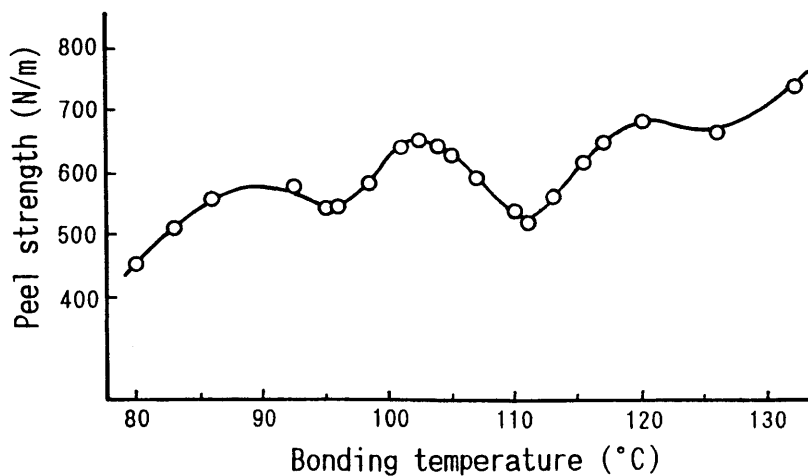


図3 PSに対するEVAの接着はく離強度

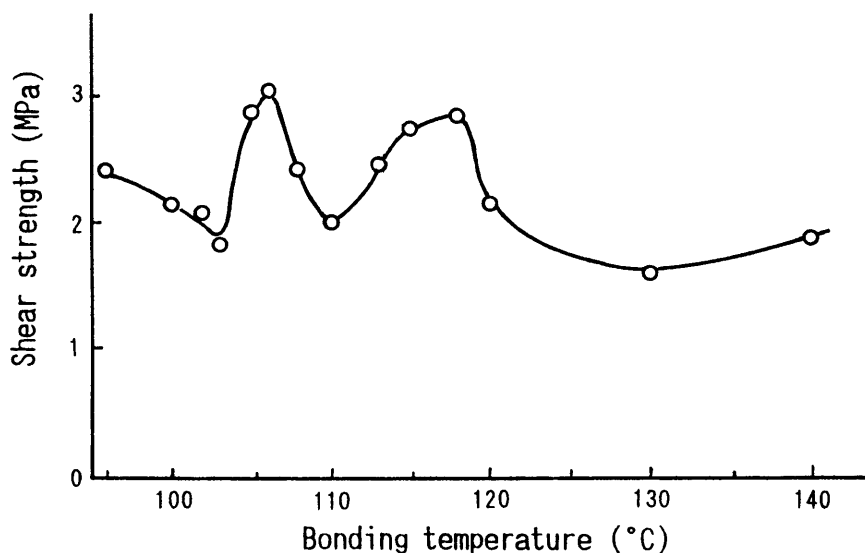


図4 加圧接着部のせん断強度

図4は加圧下で接着したときの接着温度とせん断接着強度の関係を示すものである。ここでは極大が105°Cと118°Cの辺りに現れている。以上のように図3と図4において、接着強度が極大となる温度に若干の差があるが、105°C付近における第1の極大と、120°C付近での第2の極大の二つの特徴的な接着強度の増加の存在することが明らかとなった。

ここで、PSに対して求めた DSC 曲線を示せば図5のごとくである。

105°Cに極くわずかな吸熱ピークが認められる。この温度は一次転移温度ではなく、二次転移温度に相当するものと考えられる。

はじめに述べたごとく、被着体側が結晶性材料の場合には、その相変態（一次転移）温度付近において接着強度が極大を示す。非晶性のPSには結晶の融解にもとづく溶融現象は存在しないが、温度を上昇させればやはり溶融状態を呈する。

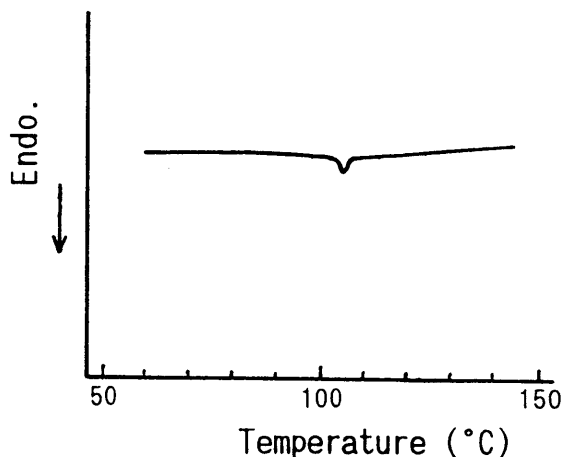


図5 PSのDSC曲線

PSの軟化流動化温度を求めるため

に PS に対して針入度測定を行った結果を図6に示す。PS試料の上から針を一定の荷重のもとで押し当て、温度の上昇にともなう針の降下速度を求めたものである。図6において、105°Cおよび120°C付近で針入速度の著しい増加がみられ、これらの温度で軟化、あるいは流動化が生じたと考えられ

る。一般にPSの二次転移点は、種々の条件に左右されて一定せず 2桁程度の例が多いが、100°C以上の場合もある。<sup>3)</sup> 本実験で用いたPSにおいて認められる105°C付近における軟化は、二次転移によるものと推察される。この結果より 接着強度が105°C付近で極大を示す現象は、PSの二次転移すなわちガラス転移に伴う現象であるといえる。

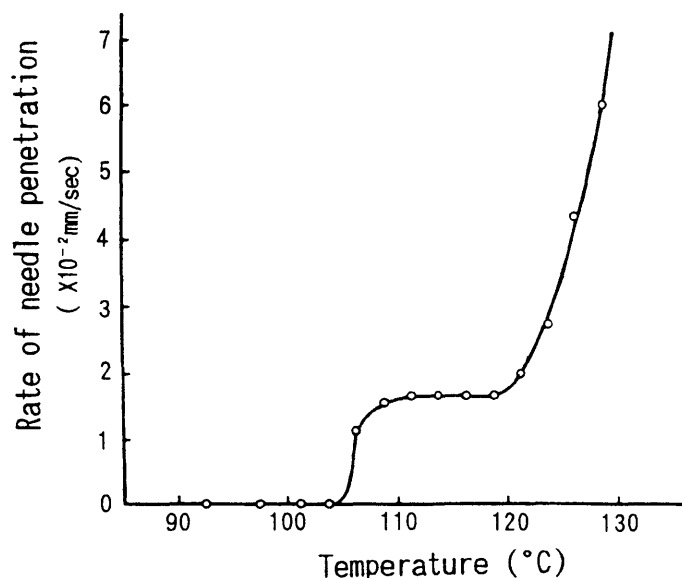


図6 PSにおける温度と針入速度の関係

他方、120°C付近での針入速度の増加は、明らかにこの温度で流動化の生じたことを示している。これは結晶性材料の溶融と見かけ上共通的な現象といえる。そして、上の結果より非晶性のPSが固体から溶融状態に移るこの温度域において、結晶性の場合と同様 相手側の材料との間で その接着性の増加することが明らかである。

以上のごとく、非晶性であるPSにおいて、その溶融温度付近において接着性の増加する現象が確認され、これは結晶性材料における一次転移での現象に対応している。PSにおいては また 二次転移点付近でも、接着強度が極大を示すことが明らかにされた。

#### 4. 結 言

非晶性ポリマーであるPSを被着体とし EVAとの間の溶融接着性と接着温度との関係について検討した結果をまとめると次のごとくである。

(1) 非晶性であるPSを被着体とした場合、結晶性材料の場合と同様に、その流動化温度付近において、接着性の増加する現象の存在することが明らかにされた。

(2) PSの二次転移温度  $T_g$  域において、接着強度が極大を示す現象が見出された。

以上のごとく、被着体において、一次転移または流動化や二次転移のような急激な物性の変化を生じる際に、接着性の増加現象の生じることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) M.Imachi: J.Appl.Polym.Sci.,34,2458(1987)
- 2) M.Imachi: J.Polym.Sci.,Part C,25,129(1988)
- 3) 須本一郎: スチロール樹脂、日刊工業新聞社、63(1980)